

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01123143.2

[43] 公开日 2002 年 1 月 30 日

[11] 公开号 CN 1333575A

[22] 申请日 2001.7.17 [21] 申请号 01123143.2

[30] 优先权

[32] 2000.7.19 [33] JP [31] 219072/2000

[32] 2000.12.15 [33] JP [31] 382173/2000

[71] 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 久贝裕一 太田进启 山中正策

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

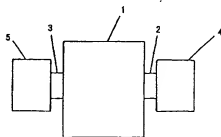
代理人 段承恩

权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 制备锂二次电池负极的方法

[57] 摘要

提供制备具有锂和硫化物基无机固体电解质薄膜的锂二次电池负极的方法,其中利用分别放置在密封容器中的负极基质材料和无机固体电解质源材料。基质材料具有锂金属表面。分别从室空间的密封容器中取出基质材料和源材料,室空间基本不与锂反应并与空气隔绝且相邻于薄膜沉积系统设置。基质材料和源材料转移到系统中而不暴露给空气。系统中,利用源材料并在基质材料上形成无机固体电解质薄膜。带薄膜的基质材料转移到室空间而不暴露给空气。室空间中,具有薄膜的基质材料放入密封容器中。由此制备不被空气退化的负极。



## 权利要求书

1. 制备具有无机固体电解质制成的薄膜的锂二次电池负极的方法, 包括如下步骤:

将装有负极基质材料的密封容器和装有无机固体电解质的源材料的密封容器放入室空间, 室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝, 并且相邻于形成所述薄膜的装置设置, 所述基质材料具有从锂金属和锂合金构成的组中选择出的材料制成的表面;

在所述室空间中从每个容器取出所述基质材料和所述源材料;

将所述基质材料和所述源材料转移到所述装置中而不暴露给空气;

利用所述源材料, 并且在所述装置中在所述基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜;

将其上形成所述薄膜的所述基质材料从所述装置转移到室空间而不暴露给空气, 室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝, 并且相邻于所述装置设置; 和

将所述基质材料放入所述室空间的密封容器中。

2. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述负极基质材料通过汽相沉积法在基质材料上形成由从锂金属和锂合金构成的组中选择出的材料制成的薄膜方法而制备。

3. 按照权利要求 2 的方法, 其中由锂金属和锂合金构成的组中选择出的材料制成的所述薄膜厚度最大为  $20\mu\text{m}$ 。

4. 制备具有无机固体电解质制成的薄膜的锂二次电池负极的方法, 包括如下步骤:

将装有第一源材料的密封容器和装有第二源材料的密封容器放入室空间, 室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝, 并且相邻于形成所述薄膜的装置设置, 所述第一源材料从锂金属和锂合金构成的组中选择, 而所述第二源材料用于形成无机固体电解质;

从所述室空间的每个容器中取出所述第一源材料和所述第二源材料;

将所述第一源材料和所述第二源材料转移到所述装置中而不曝露给空气;

利用所述第一和第二源材料,并在所述装置中在所述基质材料上形成所述第一源材料制成的第一薄膜和所述第二源材料制成的第二薄膜;  
和

将其上形成所述第一和第二薄膜的所述基质材料从所述装置转移到室空间而不曝露给空气,室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝,并且相邻于所述装置设置; 和

将所述基质材料放入所述室空间的密封容器中。

5. 按照权利要求 4 的方法,其中所述第一薄膜利用汽相沉积法形成。

6. 按照权利要求 5 的方法,其中所述第一薄膜厚度最大  $20\mu\text{m}$ 。

7. 制备具有无机固体电解质制成的薄膜的锂二次电池负极的方法,包括如下步骤:

将装有第一源材料的密封容器放入室空间,室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝,并且相邻于用于形成薄膜的第一装置设置,所述第一源材料从锂金属和锂合金构成的组中选择出;

从所述室空间的所述容器中取出所述第一源材料;

将所述第一源材料转移到所述第一装置而不曝露给空气;

利用所述第一源材料,并在所述第一装置中在基质材料上形成所述第一源材料制成的第一薄膜;

将其上形成所述第一薄膜的基质材料从所述第一装置转移到室空间而不曝露给空气,室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝,并且相邻于所述第一装置设置;

将具有所述第一薄膜的基质材料放入所述室空间的密封容器中;

将装有具有所述第一薄膜的基质材料的所述密封容器和装有第二源材料的密封容器放入室空间,室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝,并且相邻于用于形成薄膜的第二装置设置,所述第二源材料用于形成无机固体电解质;

从所述室空间的每个容器中取出具有所述第一薄膜的基质材料和所述第二源材料;

将具有所述第一薄膜的基质材料和所述第二源材料转移到所述第二装置而不曝露给空气;

利用所述第二源材料,并在所述第二装置中在所述第一薄膜上形成所述第二源材料制成的第二薄膜;

将具有所述第一和第二薄膜的所述基质材料从所述第二装置转移到室空间而不曝露给空气,室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝,并且相邻于所述第二装置设置;

将所述基质材料放入所述室空间的密封容器中。

8. 按照权利要求 7 的方法,其中所述第一薄膜通过汽相沉积法形成。

9. 按照权利要求 8 的方法,其中所述第一薄膜厚度最大  $20\mu\text{m}$ 。

10. 按照权利要求 1 的方法,其中,当取出所述源材料并转移到所述装置中时,所述室和所述装置充满从氦、氮、氖、氩、氙、或上述两种或多种的混合气体、或露点为  $-50^{\circ}\text{C}$  或更低的干空气构成的组中选择出的气体。

11. 按照权利要求 4 的方法,其中,当取出所述源材料并转移到所述装置时,所述室和所述装置充满从氦、氮、氖、氩、氙、或上述两种或多种的混合气体、或露点为  $-50^{\circ}\text{C}$  或更低的干空气构成的组中选择出的气体。

12. 按照权利要求 7 的方法,其中,当取出所述源材料并转移到所述装置时,所述室和所述装置充满从氦、氮、氖、氩、氙、或上述两种或多种的混合气体、或露点为  $-50^{\circ}\text{C}$  或更低的干空气构成的组中选择出的气体。

13. 按照权利要求 1 的方法,其中,当其上形成所述薄膜的基质材料从所述装置转移到所述室并放入所述密封容器时,所述室和所述装置充满从氦、氮、氖、氩、氙、或上述两种或多种的混合气体、或露点为  $-50^{\circ}\text{C}$  或更低的干空气构成的组中选择出的气体。

14. 按照权利要求 4 的方法, 其中, 当其上形成所述薄膜的基质材料从所述装置转移到所述室并放入所述密封容器时, 所述室和所述装置充满从氮、氦、氖、氩、氪、或上述两种或多种的混合气体、或露点为-50℃或更低的干空气构成的组中选择出的气体。

15. 按照权利要求 7 的方法, 其中, 当其上形成所述薄膜的基质材料从所述装置转移到所述室并放入所述密封容器时, 所述室和所述装置充满从氮、氦、氖、氩、氪、或上述两种或多种的混合气体、或露点为-50℃或更低的干空气构成的组中选择出的气体。

16. 按照权利要求 1 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜含有如下 A-C 组分:

A: 锂, 其含量范围为 30-65%的原子百分比;

B: 从磷、硅、硼、锗和镓组成的组中选择出的一种或多种元素; 和

C: 硫。

17. 按照权利要求 16 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜还包含氧和氮的至少一种。

18. 按照权利要求 16 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜是非晶的。

19. 按照权利要求 16 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜在 25℃下的离子传导率至少为  $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

20. 按照权利要求 16 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜利用从溅射、汽相蒸发、激光烧蚀和离子镀构成组中选择出的任一种方法而形成。

21. 按照权利要求 4 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜含有如下 A-C 组分:

A: 锂, 其含量范围为 30-65%的原子百分比;

B: 从磷、硅、硼、锗和镓组成的组中选择出的一种或多种元素; 和

C: 硫。

22. 按照权利要求 21 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜还包含氧和氮的至少一种。

23. 按照权利要求 21 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜是非晶的。

24. 按照权利要求 21 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜在 25℃ 下的离子传导率至少为  $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

25. 按照权利要求 21 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜利用从溅射、汽相蒸发、激光烧蚀和离子镀构成组中选择出的任一方法而形成。

26. 按照权利要求 7 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜含有如下 A-C 组分:

A: 锂, 其含量范围为 30-65% 的原子百分比;

B: 从磷、硅、硼、锗和镓组成的组中选择出的一种或多种元素; 和

C: 硫。

27. 按照权利要求 26 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜还包含氧和氮的至少一种。

28. 按照权利要求 26 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜是非晶的。

29. 按照权利要求 26 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜在 25℃ 下的离子传导率至少为  $1 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。

30. 按照权利要求 26 的方法, 其中所述无机固体电解质制成的所述薄膜利用从溅射、汽相蒸发、激光烧蚀和离子镀构成组中选择出的任一方法而形成。

## 说明书

## 制备锂二次电池负极的方法

## 技术领域

本发明涉及制备用于锂二次电池的负极的方法。

## 背景技术

已提出了具有锂薄膜的固体二次电池。日本专利申请公开 No. 62-44960 公开了制备该固体电池的方法。该方法包括在放入离子束蒸发系统中的基底上依次形成充当正极的二硫化钛薄膜、作为电解质的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜、以及作为负极的 Li 薄膜。日本专利公报 No. 5-48582 公开了用于该固体电池的电解质材料。

另一方面，在含有电解质有机溶液的锂二次电池商业化方面已取得进步。与其它电池相比，锂二次电池的特征在于每单位面积或每单位重量具有高能量输出。已研制了实用的锂二次电池，作为移动通讯设备、笔记本电脑、电动汽车等的电源。

为改进含有电解质有机溶液的锂二次电池的性能，试图使用锂金属作为负极。然而，这种努力包含充电和放电期间锂金属枝晶生长的危险。枝晶生长可能形成正极的内部短路，最终导致爆炸。至于避免该危险的技术，可在锂金属上形成硫化物基无机固体电解质的薄膜。

然而，锂金属、硫化物基无机固体电解质的薄膜以及它们的源材料对水具有高活性，从而当暴露于空气时产生退化问题。上述文献涉及固体电池，然而，未提供单独制备含锂负极本身的技术。为制备此类独立的含锂负极和硫化物基固体电解质，上述退化问题必须解决。

## 发明内容

本发明的目的是提供制备锂二次电池负极的方法，其中可防止锂金属、用于硫化物基无机固体电解质薄膜的源材料以及其上形成所述无机固体电解质薄膜的负极被空气退化。

本发明致力于制备锂二次电池负极的方法，该锂二次电池负极具有

由无机固体电解质制成的薄膜。该方法包括使用放入密封容器中的负极基质材料和放入密封容器中的无机固体电解质源材料。负极基质材料具有从锂金属和锂合金构成的组中选择出的材料制成的表面。该方法中，位于密封容器中的负极基质材料和位于密封容器中的无机固体电解质源材料放入室空间，室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝，并且相邻于形成薄膜的装置设置。在室空间中，负极基质材料和源材料分别从密封容器中取出。然后，取出的负极基质材料和源材料在不曝露给空气条件下，转移到形成薄膜的装置中。在该装置中，利用所述材料，在负极基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜。然后，其上形成所述薄膜的负极基质材料在不曝露给空气条件下，转移到室空间，室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝，并且相邻于形成薄膜的装置设置。在室空间中，具有薄膜的负极基质材料放入密封容器中。从室空间取出放在密封容器中的具有薄膜的负极到空气中，而不会退化。

该方法中所用的负极基质材料通过汽相沉积在基质材料上形成从锂金属和锂合金构成组中选择出的材料制成的薄膜而制备。从锂金属和锂合金构成组中选择出的材料制成的薄膜优选厚度为  $20\mu\text{m}$  或更小。薄膜厚度范围一般为  $0.1\mu\text{m}$  -  $20\mu\text{m}$ ，优选范围  $1\mu\text{m}$  -  $10\mu\text{m}$ 。

本发明致力于制备锂二次电池负极的另一种方法，锂二次电池负极具有无机固体电解质制成的薄膜。该方法包括使用放在密封容器中的第一源材料和放在密封容器中的第二源材料。第一源材料从锂金属和锂合金构成的组中选择。第二源材料用于形成无机固体电解质。分别放在密封容器中的第一和第二源材料放入室空间中，室空间基本上不与锂反应并并与空气隔绝，并且相邻于形成薄膜的装置设置。在室空间中，第一和第二源材料分别从密封容器中取出。然后，取出的第一和第二源材料不曝露给空气，就转移到该装置中。在该装置中，使用第一和第二材料，在基质材料上形成第一源材料制成的第一薄膜以及第二源材料制成的第二薄膜。然后，其上形成第一和第二薄膜的基质材料不曝露给空气，转移到室空间中，室空间基本上不与锂反应并并与空气隔绝，并且相邻于该装置设置。在室空间中，具有第一和第二薄膜的基质材料放入密封容



器中。从室空间取出放在密封容器中的具有薄膜的负极到空气中，而不退化。

该方法中，通过汽相沉积方法可形成第一薄膜。优选第一薄膜厚度为  $20\mu\text{m}$  或更小。形成的薄膜厚度范围一般为  $0.1\mu\text{m}$  -  $20\mu\text{m}$ ，优选范围为  $1\mu\text{m}$  -  $10\mu\text{m}$ 。

本发明致力于制备锂二次电池负极的再一方法，锂二次电池负极具有无机固体电解质制成的薄膜。该方法中，从锂金属和锂合金构成的组中选择的第一源材料放入密封容器中，放入所述容器中的第一源材料放于室空间中，室空间基本上不与锂反应并并与空气隔绝，并且相邻于形成薄膜的第一装置设置。在室空间中，第一源材料从密封容器中取出。然后，取出的第一源材料不暴露给空气，转移到第一装置中。在第一装置中，使用第一源材料，在基质材料上形成第一源材料制成的第一薄膜。其上形成第一薄膜的基质材料不暴露给空气，从第一装置转移到室空间，室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝，并且相邻于第一装置设置。在室空间中，其上形成第一薄膜的基质材料放入密封容器中。然后，其上形成第一薄膜并放于密封容器中的基质材料以及用于形成无机固体电解质并放于密封容器中的第二源材料放入室空间中，室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝，并且相邻于形成薄膜的第二装置设置。在室空间中，其上形成第一薄膜的基质材料和第二源材料分别从密封容器中取出。之后，取出的其上形成第一薄膜的基质材料和第二源材料不暴露给空气，转移到第二装置中。在第二装置中，利用第二源材料，在第一薄膜上形成第二源材料制成的第二薄膜。其上形成第一和第二薄膜的基质材料不暴露给空气，从第二装置转移到室空间，室空间基本上不与锂反应并与空气隔绝，并且相邻于第二装置设置。室空间中，基质材料放入密封容器中。

该方法中，通过汽相沉积方法可形成第一薄膜。优选第一薄膜厚度为  $20\mu\text{m}$  或更小。形成的薄膜厚度范围一般为  $0.1\mu\text{m}$  -  $20\mu\text{m}$ ，优选范围为  $1\mu\text{m}$  -  $10\mu\text{m}$ 。

如上所述，源材料、基质材料以及具有薄膜的基质材料不暴露给空

气，就可处理，从而可制备锂二次电池的负极，而不被空气所退化。

在如上所述方法中，当取出源材料并转移到装置中时，优选室空间和装置用气体充满，气体从氦、氖、氩、氪、氙、上述两种或多种混合物气体、以及露点 $-50^{\circ}\text{C}$ 或更低的干空气组成的组中选择出。当从装置中取出其上形成薄膜的基质材料并转移到室空间以放入密封容器中时，也优选室空间和装置充满从氦、氖、氩、氪、氙、上述两种或多种混合物气体、以及露点 $-50^{\circ}\text{C}$ 或更低的干空气组成的组中选择出的气体。

无机固体电解质可包括硫化物、氧化物、氮化物以及例如氮氧化物和硫氧化物的它们的混合物。硫化物可包括  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{SiS}_2$  的复合物， $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{GeS}_2$  的复合物以及  $\text{Li}_2\text{S}$  和  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  的复合物。氮氧化物可包括  $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$  ( $0 < x < 4$ ) 和  $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$  ( $0 < x < 3$ )。

本发明中，由无机固体电解质组成的薄膜特别含有如下 A-C 组分：

A：锂，其含量范围为 30-65% 的原子百分比；

B：从磷、硅、硼、锗和镓组成的组中选择出的一种或多种元素；和

C：硫

由无机固体电解质制成的薄膜还可含有氧和氮的至少一种。元素 B 的含量范围一般为 0.1%-30% 原子百分比。元素 C 的含量范围一般为 20%-60% 原子百分比。氧和氮的一种或两种的含量范围一般为 0.1%-10%。

在本发明中，无机固体电解质制成的薄膜可以是非晶的。优选无机固体电解质制成的薄膜在  $25^{\circ}\text{C}$  下的离子传导率至少为  $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。  $25^{\circ}\text{C}$  下无机固体电解质薄膜的离子传导率范围一般可为  $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ — $2.5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ ，优选范围  $5 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ — $2.5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 。本发明形成的无机固体电解质薄膜具有  $40\text{kJ/mol}$  或更低的活化能。无机固体电解质薄膜的活化能范围可为  $30\text{kJ/mol}$ — $40\text{kJ/mol}$ 。

本发明中，无机固体电解质薄膜可通过汽相沉积方法形成，一般是从溅射、汽相蒸发、激光烧蚀和离子镀组成的组中选择出的方法的任一种。本发明中，利用汽相沉积法也可形成锂金属或锂合金制成的薄膜，一般是从溅射、汽相蒸发、激光烧蚀和离子镀组成的组中选择出的方法的任一种。

与其它必要元件例如多孔聚合物隔板、正极和电解质有机溶液一起，使用本发明制备的负极形成锂二次电池。

按照本发明,在锂金属或锂合金构成表面的基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜,或在负极基质材料上形成锂金属或锂合金制成的薄膜,然后在其上形成无机固体电解质薄膜。锂合金的添加元素可包括In、Ti、Zn、Bi和Sn。

具有锂或锂合金制成的表面的基质材料可由金属或合金制成的基质材料以及在其上形成的锂或锂合金制成的薄膜构成。具体而言, 基质材料可由从铜、镍、铝、铁、铌、钛、钨、钼、钨、钼、镁、金、银、铂、上述两种或多种金属构成的合金、和不锈钢构成的组中选择出的至少一种金属材料(一般为金属箔或片)以及形成在金属材料上锂或锂合金制成的薄膜组成。或者, 用于该方法的基质材料可由金属氧化物例如  $\text{SnO}_2$  或导电碳例如石墨以及形成其上的锂或锂合金制成的薄膜组成。在上述基质材料中, 锂或锂合金制成的薄膜厚度一般为  $0.1\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ , 优选厚度  $1\mu\text{m}$ — $10\mu\text{m}$ 。另一方面, 锂或锂合金制成的箔或片可用作基质材料。从锂电池应用考虑, 本发明所用的基质材料厚度为  $1\mu\text{m}$ — $100\mu\text{m}$ , 而为产品小型化而言, 厚度可为  $1\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ 。

本发明中, 沉积锂金属或锂合金薄膜时使用的负极基质材料可由金属、合金、金属氧化物例如  $\text{SnO}_2$ 、导电碳例如石墨等制成。用于基质材料的金属或合金可包括铜、镍、铝、铁、铈、钛、钨、钼、钨、钼、镁、金、银、铂、上述两种或多种金属构成的合金、或不锈钢中至少一种。为降低锂电池尺寸, 优选负极基质材料厚度不大于  $100\mu\text{m}$ , 为保持基质材料足够强度, 优选厚度不小于  $1\mu\text{m}$ 。因此, 负极基质材料的厚度可以是  $1\mu\text{m}$ — $100\mu\text{m}$ , 为小型化而言, 可以是  $1\mu\text{m}$ — $20\mu\text{m}$ 。

在形成无机固体电解质制成薄膜的步骤中,可利用汽相沉积法在经加热的基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜,或室温下或在低于 40℃ 的温度下在基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜,然后,对无机固体电解质制成的薄膜进行热处理。该热处理使得薄膜具有相对高的离子传导率。通常,加热器可用于热处理。采用的加热器可连接到保持

基质材料的夹具上，或可以是辐射加热器。加热器给基质材料或形成在基质材料上的薄膜加热。另一方面，通过膜沉积期间等离子体等引起的温度升高来完成该加热。在膜沉积过程中，等离子体等可加热基质材料，从而在温度升高的基质材料上形成薄膜。在高于室温（5℃-35℃）的温度下或 40℃或更高温度下有效完成热处理。因此，在通过加热基质材料对薄膜加热的情况下，高于室温的温度例如 40℃或更高温度，优选 100℃或更高温度可用作基质材料温度，或作为所形成的薄膜的热处理温度。无机固体电解质薄膜一般是非晶的，具体而言是玻璃态。因此，当加热温度太高并接近无机固体电解质薄膜的玻璃化转化温度时，所得到的薄膜的非晶结构退化，其离子传导率降低。因此，优选加热温度低于无机固体电解质薄膜的玻璃化转化温度。基于这点，在通过基底加热而给薄膜加热的情况下，优选 200℃或更低温度用作基底温度，或作为所形成薄膜的热处理温度。此外，当无机固体电解质薄膜形成在锂金属上时，优选加热温度低于锂金属熔点 179℃。因此，优选加热温度低于无机固体电解质薄膜结构改变的温度（例如，无机固体电解质薄膜的玻璃化温度）以及低于不再保持基质材料结构的温度（例如，基质材料的熔点）。具体而言，优选加热温度是 40℃-200℃，更优选不低于 100℃且低于 179℃。

本发明形成的无机固体电解质薄膜厚度一般为 0.01 μm -10 μm，优选厚度 0.1 μm -2 μm。

本发明中，汽相沉积法中的本底真空度优选不高于  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa ( $1 \times 10^{-6}$  Torr)。当在锂金属或锂合金上形成无机固体电解质薄膜时，低真空度可导致由水而引起锂的氧化或退化。在汽相沉积法中，形成薄膜的气氛可包括不与锂反应的气体，例如氮、氖、氩、氪或上述两种或多种的混合气体。构成气氛的气体纯度优选至少 99.99%，从而当在锂金属或锂合金上形成无机固体电解质薄膜时，不发生由水分引起的锂退化。

结合附图，通过如下本发明详述，将对本发明的上述和其它目的、特征、方面和优点更加清楚。

#### 附图说明

图 1 是表示用于本发明的装置整体构成的示意图。

在该图中，薄膜沉积系统用标号 1 表示，薄膜沉积系统的入口用 2 表示，薄膜沉积系统的出口用 3 表示，而室用 4 和 5 表示。

### 优选实施方式

#### 例子 1

尺寸  $100\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、厚度  $10\mu\text{m}$  的铜箔或片与相同尺寸、厚度  $50\mu\text{m}$  的锂金属箔或片结合，制备负极基质材料。在所制备的基质材料的锂金属箔或片上，在 Ar 气氛中室温下利用  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  基靶的溅射形成厚度  $1\mu\text{m}$  的无机固体电解质薄膜，制备负极。

如下所述，负极基质材料和  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  基靶放入薄膜沉积系统中，取出具有无机固体电解质薄膜的负极。图 1 表示用于制备负极的装置整体结构。首先，把装在玻璃、塑料等密封容器中的负极基质材料和靶引入到与薄膜沉积系统 1 的入口 2 相连的室 4 中，然后，将空气从室 4 抽空。之后，室 4 充满纯度 99.99% 的氩气，薄膜沉积系统 1 也充满纯度 99.99% 的氩气。室 4 备有手套，从而手戴上手套在室 4 内完成操作。密封容器在室 4 中打开，取出具有锂金属箔或片的负极基质材料和靶。然后，打开薄膜沉积系统 1 的入口 2 的门，在薄膜沉积系统 1 内部放置负极基质材料和靶，关闭入口 2 的门。以这种方式，将负极基质材料和靶放入薄膜沉积系统 1 中而不暴露给空气。

在薄膜沉积系统 1 中，利用了靶，通过溅射在负极基质材料上形成无机固体电解质薄膜，制备负极。之后，薄膜沉积系统 1 充满充满纯度 99.99% 的氩气。然后，将空气从与薄膜沉积系统 1 的出口 3 相连的室 5 抽空，之后室 5 充满充满纯度 99.99% 的氩气。如同室 4 那样，室 5 也备有手套，从而手戴上手套在室 5 内完成操作。打开薄膜沉积系统的出口 3 的门，从薄膜沉积系统 1 取出具有无机固体电解质薄膜的负极，然后放置在室 5 中，关闭出口 3 的门。玻璃、塑料等密封容器事先放入在室 5 中。具有无机固体电解质薄膜的负极放入容器中，并且密封该容器，取出密封容器到空气中。以这种方式，具有无机固体电解质薄膜的负极从薄膜沉积系统 1 可转移到另一地方而不暴露给空气。

在该方法中，可使用氮、氮、氮、氮、氮、或上述两种或多种的混

合气体、或露点为 $-50^{\circ}\text{C}$ 或更低的干空气，而没有问题。各个室和薄膜沉积系统中使用的气体根据需要，可以是相同或不同。

如图 1 所示的装置具有用于薄膜沉积系统的入口 2 和出口 3。或者，一个通道可以既是入口又是出口两者，并提供一个室，通过该室，基质元件和源材料引入薄膜沉积系统并从薄膜沉积系统取出负极。

X-射线衍射分析表明所得到的无机固体电解质薄膜是非晶态。 $25^{\circ}\text{C}$ 下无机固体电解质薄膜的离子传导率是  $3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。成分分析表明薄膜具有原子比 Li (0.42): Si (0.13): S(0.44): P (0.002): O (0.008) 成分。

加热碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸亚丙酯 (PC) 的混合物溶液，然后在溶液中溶解  $\text{LiPF}_6$ 。在混合物溶液中以高浓度溶解聚丙烯腈 (PAN)。冷却该溶液，得到含有大量 EC 和 PC 以及溶解有  $\text{LiPF}_6$  的 PAN 制剂。将作为活性材料的  $\text{LiCoO}_2$  颗粒和用于提供电子传导率的碳颗粒加入到 PAN 制剂中。在  $20 \mu\text{m}$  厚的铝箔或薄片（正极集电体元件）上涂覆  $300 \mu\text{m}$  厚度的所得的混合物，制备正极。

层叠具有固体电解质薄膜的负极、隔板（多孔聚合物膜）和正极，然后放入将要密封的不锈钢容器中。在碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物溶液中含有充当电解质盐的  $1\text{mole\%LiPF}_6$  的电解质有机溶液点滴加入到容器中。在该方法中，在露点为 $-60^{\circ}\text{C}$ 或更低的氢气气氛下制备锂二次电池。

检查所制备的电池的充电和放电性能。检测中， $4.2\text{V}$  的电压下给电池充电，保持  $0.5\text{Ah}$ （安时）的容量，直至在  $100\text{mA}$  下恒放电，使得电压下降到  $3.5\text{V}$ 。电池的能量密度是  $490\text{Wh}$ （瓦时）/ $1$ （升）。在相同条件下充电和放电 100 次循环之后，电池仍保持稳定。

## 例子 2

除无机固体电解质薄膜通过真空蒸发形成之外，按例子 1 制备和评估负极和锂二次电池。所得结果与例子 1 相同。

## 例子 3

除无机固体电解质薄膜通过激光烧蚀形成之外，按例子 1 制备和评

估负极和锂二次电池。发现所得到的薄膜成分原子比是  $\text{Li} (0.40) : \text{Si} (0.13) : \text{S} (0.46) : \text{P} (0.003) : \text{O} (0.007)$ 。除成分之外，所得结果与例子 1 相同。

#### 例子 4

除无机固体电解质薄膜通过离子镀膜形成之外，按例子 1 制备和评估负极和锂二次电池。所得结果与例子 1 相同。

#### 例子 5

尺寸  $100\text{mm} \times 50\text{mm}$ 、厚度  $10\mu\text{m}$  的铜箔或片放入薄膜沉积系统中。在铜箔或片上，通过锂金属靶的溅射形成厚度  $5\mu\text{m}$  的锂金属薄膜，在其上通过  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  基靶的溅射形成厚度  $1\mu\text{m}$  的无机固体电解质薄膜。室温下  $\text{Ar}$  气体气氛中完成溅射。如同在例子 1 的情况下，将锂金属靶和  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  基靶引入薄膜沉积系统中，取出具有锂金属薄膜和无机固体电解质的负极。图 1 所示的装置用于制造负极。在铜箔或片放入薄膜沉积系统 1 之后，分别装有所述两种靶的玻璃、塑料等密封容器放入与薄膜沉积系统 1 的入口 2 相连的室 4 中，然后，将空气从室 4 中抽空。之后，室 4 充满纯度 99.99% 的氩气。薄膜沉积系统 1 也充满纯度 99.99% 的氩气。手带上连在室 4 的手套，在室 4 中打开密封容器，从密封容器分别取出两种靶。然后，打开薄膜沉积系统的入口 2 的门，把两种靶放入薄膜沉积系统 1 中，关闭入口 2 的门。以这种方式，两种靶放置在薄膜沉积系统 1 中而不曝露给空气。在薄膜沉积系统 1 中；利用锂金属靶的溅射，在铜箔或片上形成锂金属薄膜，并且在其上，通过  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  基靶的溅射形成无机固体电解质薄膜。之后，将空气从与薄膜沉积系统 1 的出口 3 相连的室 5 抽空，薄膜沉积系统 1 充入纯度 99.99% 的氩气。然后室 5 也充满纯度 99.99% 的氩气。手带上连在室 5 的手套，打开薄膜沉积系统的出口 3 的门，从薄膜沉积系统 1 取出具有两种薄膜的负极，然后放入在室 5 中，关闭出口 3 的门。事先在室 5 中设有玻璃、塑料等密封容器，并将具有薄膜的负极放入容器中。密封该容器，取出密封容器到空气中。

按例子 1 的情况检测所得到的负极。所得到的结果与例子 1 相同。

#### 例子 6

除锂金属薄膜和无机固体电解质薄膜通过真空蒸发形成之外, 按例子 4 制备和评估负极和锂二次电池。所得到结果与例子 1 相同。

#### 例子 7

除锂金属薄膜和无机固体电解质薄膜通过激光烧蚀形成之外, 按例子 5 制备和评估负极和锂二次电池。所得到结果与例子 4 相同。

#### 例子 8

除无机固体电解质薄膜通过离子镀形成之外, 按例子 1 制备和评估负极和锂二次电池。所得到结果与例子 1 相同。

#### 例子 9

除  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  用于形成无机固体电解质薄膜之外, 按例子 1 制备和评估负极和二次电池。薄膜成分原子比是 Li (0.43): Si (0.12): S (0.44): P (0.002): O (0.008)。除成分之外, 所得到的结果与例子 1 相同。

#### 例子 10

除无机固体电解质薄膜通过真空蒸发形成之外, 按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。

#### 例子 11

除无机固体电解质薄膜通过激光烧蚀形成之外, 按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。结果, 发现薄膜成分原子比是 Li (0.41): Si (0.13): S (0.45): P (0.002): O (0.008)。除成分之外, 所得到的结果与例子 9 相同。

#### 例子 12

除无机固体电解质薄膜通过离子镀形成之外, 按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。

#### 例子 13

除  $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$  用于形成无机固体电解质薄膜以及锂金属薄膜通过真空蒸发形成之外, 按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。



### 例子 14

除无机固体电解质薄膜通过真空蒸发形成之外，按例子 13 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。

### 例子 15

除无机固体电解质薄膜通过激光烧蚀形成之外，按例子 13 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 11 相同。

### 例子 16

除无机固体电解质薄膜通过离子镀形成之外，按例子 13 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。

### 例子 17

在尺寸 100mm × 50mm、厚度 10 μm 的铜箔或片上通过真空蒸发形成厚度 10 μm 的锂金属薄膜。在锂金属薄膜上，形成厚度 1 μm 的无机固体电解质薄膜。另一方面，与铜箔或片尺寸相同的厚度分别为 30 μm 的两个锂金属箔或片，相互结合。使用结合的锂箔或片替代铜箔或片。以类似方式可在结合的锂金属箔或片上形成无机固体电解质薄膜。如同例子 1 的情况，锂金属靶和电解质靶放入薄膜沉积系统中，取出具有锂金属薄膜和无机固体电解质薄膜的负极。利用图 1 所示的装置，制备负极。利用表 1-5 所示的条件形成无机固体电解质薄膜。表 1-5 也表示 25℃ 下无机固体电解质薄膜的离子传导率和无机固体电解质薄膜活化能。通过测量温度升高时离子传导率的温度依赖关系而得到活化能。

表 1

样品号	膜沉积方法	无机固体电解质材料	膜沉积温度(℃)	膜沉积之后热处理温度(℃)	离子传导率(S/cm)	活化能(kJ/mol)
1	溅射	57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5 (Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	50	未热处理	7.0 × 10 <sup>-4</sup>	36
2	溅射	57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5 (Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	100	未热处理	1.8 × 10 <sup>-3</sup>	32
3	溅射	57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5 (Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	130	未热处理	2.0 × 10 <sup>-3</sup>	32
4	溅射	57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5 (Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	室温 (25℃)	50	6.0 × 10 <sup>-4</sup>	37
5	溅射	57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5 (Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	室温 (25℃)	100	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	33
6	溅射	57Li <sub>2</sub> S-38SiS <sub>2</sub> -5 (Li <sub>2</sub> O-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	室温 (25℃)	130	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	32
7	溅射	60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>	100	未热处理	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	34
8	溅射	60Li <sub>2</sub> S-40SiS <sub>2</sub>	150	未热处理	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	33

表 2

样品号	膜沉积方法	无机固体电解质材料	膜沉积温度 (°C)	膜沉积之后热处理温度 (°C)	离子传导率 (S/cm)	活化能 (kJ/mol)
9	溅射	$60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$	室温 (25°C)	150	$1.5 \times 10^{-3}$	32
10	溅射	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{PO}_4$	130	未热处理	$1.7 \times 10^{-3}$	34
11	溅射	$59.5\text{Li}_2\text{S}-40.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$	130	未热处理	$1.6 \times 10^{-3}$	34
12	溅射	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{SiO}_4$	130	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	33
13	溅射	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{PO}_4\text{N}_{0.1}$	130	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	34
14	溅射	$65\text{Li}_2\text{S}-34.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_2\text{PO}_4$	130	未热处理	$1.7 \times 10^{-3}$	34
15	激光烧蚀	$60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$	120	未热处理	$1.9 \times 10^{-3}$	33
16	激光烧蚀	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5(\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5)$	120	未热处理	$2.0 \times 10^{-3}$	32
17	激光烧蚀	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{PO}_4$	120	未热处理	$2.0 \times 10^{-3}$	33
18	激光烧蚀	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{SiO}_4$	120	未热处理	$2.1 \times 10^{-3}$	34

表 3

样品号	膜沉积方法	无机固体电解质材料	膜沉积温度 (°C)	膜沉积之后热处理温度 (°C)	离子传导率 (S/cm)	活化能 (kJ/mol)
19	激光烧蚀	$60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$	室温 (25°C)	140	$1.7 \times 10^{-3}$	33
20	激光烧蚀	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5(\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5)$	室温 (25°C)	140	$2.0 \times 10^{-3}$	32
21	激光烧蚀	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{PO}_4$	室温 (25°C)	140	$1.8 \times 10^{-3}$	34
22	激光烧蚀	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{SiO}_4$	室温 (25°C)	140	$1.7 \times 10^{-3}$	34
23	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$	120	未热处理	$1.7 \times 10^{-3}$	33
24	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$	150	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	32
25	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{PO}_4$	100	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	33
26	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{PO}_4$	120	未热处理	$2.0 \times 10^{-3}$	32
27	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_2\text{PO}_4$	160	未热处理	$2.1 \times 10^{-3}$	31

表 4

样品号	膜沉积方法	无机固体电解质材料	膜沉积温度 (°C)	膜沉积之后热处理温度 (°C)	离子传导率 (S/cm)	活化能 (kJ/mol)
28	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_3\text{PO}_4$	120	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	33
29	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5(\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5)$	120	未热处理	$2.0 \times 10^{-3}$	32
30	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{SiO}_4$	120	未热处理	$2.0 \times 10^{-3}$	34
31	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_3\text{SiO}_4$	120	未热处理	$2.1 \times 10^{-3}$	33
32	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{PO}_4$	120	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	34
33	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{FeO}_4$	120	未热处理	$1.7 \times 10^{-3}$	33
34	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{GeS}_2-0.5\text{Li}_3\text{SiO}_4$	120	未热处理	$1.5 \times 10^{-3}$	33
35	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{GeS}_2-0.5\text{Li}_3\text{SiO}_4$	120	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	32
36	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{P}_2\text{S}_5-0.5\text{Li}_3\text{SiO}_4$	120	未热处理	$1.7 \times 10^{-3}$	34
37	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{PO}_4$	室温 (25°C)	120	$1.9 \times 10^{-3}$	34

表 5

样品号	膜沉积方法	无机固体电解质材料	膜沉积温度 (°C)	膜沉积之后热处理温度 (°C)	离子传导率 (S/cm)	活化能 (kJ/mol)
38	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{SiO}_4$	室温 (25°C)	160	$1.8 \times 10^{-3}$	33
39	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-40\text{SiS}_2$	室温 (25°C)	120	$1.7 \times 10^{-3}$	32
40	真空蒸发	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{N}_1$	120	未热处理	$1.9 \times 10^{-3}$	33
41	真空蒸发	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_3\text{PO}_4$	120	未热处理	$2.0 \times 10^{-3}$	32
42	真空蒸发	$65\text{Li}_2\text{S}-34.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_3\text{PO}_4$	130	未热处理	$1.9 \times 10^{-3}$	34
43	真空蒸发	$55\text{Li}_2\text{S}-44.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_3\text{PO}_4$	130	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	33
44	离子镀膜	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{PO}_4$	120	未热处理	$1.8 \times 10^{-3}$	33
45	离子镀膜	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_3\text{PO}_4$	120	未热处理	$2.0 \times 10^{-3}$	32
46	离子镀膜	$57\text{Li}_2\text{S}-38\text{SiS}_2-5\text{Li}_3\text{PO}_4$	室温 (25°C)	120	$1.7 \times 10^{-3}$	34
47	离子镀膜	$60\text{Li}_2\text{S}-39.5\text{SiS}_2-0.5\text{Li}_3\text{PO}_4$	室温 (25°C)	120	$1.9 \times 10^{-3}$	32

目下由全层薄膜形成在其上的无机固体电解质薄膜的每个基质材

料用作负极，制备锂二次电池。每个负极、多孔聚合物膜的隔板、正极、电解质有机溶液和其它传统必需的元件组装成锂二次电池。大致电池工艺以及检测电池的结果如下。

加热碳酸亚乙酯（EC）和碳酸亚丙酯（PC）的混合物溶液，然后在溶液中溶解  $\text{LiPF}_6$ 。在混合物溶液中以高浓度溶解聚丙烯腈（PAN）。冷却溶液，得到含有大量 EC 和 PC 以及溶解有  $\text{LiPF}_6$  的 PAN 制剂。将作为活性材料的  $\text{LiCoO}_2$  颗粒和用于提供电子传导率的碳颗粒加入到 PAN 制剂中。在  $20\mu\text{m}$  厚的铝箔或薄片（正极集电体元件）上涂覆  $300\mu\text{m}$  厚度的所得的混合物，制备正极。

层叠具有固体电解质薄膜的每个负极、隔板（多孔聚合物膜）和正极，然后放入不锈钢容器中。在碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物溶液中含有充当电解质盐  $1\text{mole}\%\text{LiPF}_6$  的电解质有机溶液点滴加入到容器中。在露点为  $-60^\circ\text{C}$  或更低的氩气气氛下密封不锈钢容器，制备锂二次电池。

检查所制备的电池的充电和放电性能。检测中， $4.2\text{V}$  的电压下给每个电池充电，保持  $0.5\text{Ah}$ （安时）的容量，直至在  $100\text{mA}$  下恒放电，使得电压下降到  $3.5\text{V}$ 。每个电池的能量密度范围是  $500\text{--}550\text{Wh}$ （瓦时）/ $1$ （升）。在相同条件下充电和放电 100 次循环之后，每个电池仍保持稳定。

在例子 5-8 和 13-16 中，锂金属薄膜和无机固体电解质薄膜可通过相同方法、或不同方法形成。在后一情况下，可使用能进行两种或多种薄膜沉积方法的装置，例如，利用真空蒸发可形成锂金属薄膜，而利用溅射形成无机固体电解质薄膜。

在例子 5-8 中，在同一装置中形成锂金属薄膜和无机固体电解质薄膜。或者，首先，可只形成锂金属薄膜，然后，在另一装置中在锂膜上利用类似方法形成无机固体电解质薄膜。具体而言，可采用如下步骤。利用类似于例子中的方法在基质元件上形成锂金属薄膜，把产品放入密封容器中，而不曝露给空气。利用类似于例子的方法，从密封容器取出具有锂金属薄膜的基质元件，放入另一装置，而不曝露给空气。在该不同装置中形成无机固体电解质薄膜。以类似方式，所得到的负极放入密封容器中，而不曝露给空气。

可使用锂合金来替代锂金属。构成锂合金的添加元素可包括 In、Ti、Zn、Bi 和 Sn。利用常规汽相沉积法例如溅射、真空蒸发或激光烧蚀可在基质材料上沉积锂合金。

从上可知，按照本发明制备的负极可提供高能量密度、优良充放电性能和高稳定性的锂二次电池。

尽管已详细描述和说明了本发明，应清楚理解这只是示例说明，并不受其限制，本发明的精神和范围只由附属权利要求所限定。

## 说明书附图

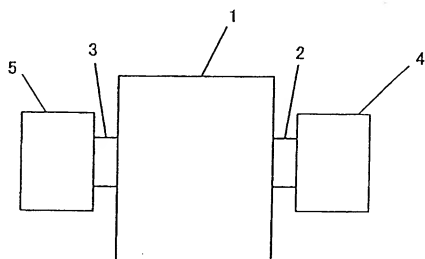


图 1